

PAT-NO: JP411273870A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11273870 A

TITLE: ORGANIC EL ELEMENT

PUBN-DATE: October 8, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ARAI, MICHIO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TDK CORP	N/A

APPL-NO: JP10095274

APPL-DATE: March 24, 1998

INT-CL (IPC): H05B033/22, H05B033/14

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a contrast ratio and visibility by blacking the base parts of a layer-to-layer insulating layer formed around hole injection electrodes and/or element separating structural bodies.

SOLUTION: Since an electron injection electrode 5 is normally formed from a metal, it will reflect external light entering from a board 1 side and thereby causes a contrast ratio and visibility to be degraded. Then, a part of non-luminous parts that does not contribute to light emission is blackened by blacking a layer-to-layer insulating layer 3 and/or the base parts of element separating structural bodies 7, and thereby, the reflected light from the non-luminous parts is restrained, so that the contrast ratio and the visibility are improved. As a means of blacking the base parts of the layer-to-layer insulating layer 3 and the like, they are formed from a black-colored or relatively, close to a black material. For this material, a material such as ferrous oxide, silicon, amorphous carbon or a composition prepared by adding carbon to polyimide resin is preferable. It is preferable that the quantity of carbon black added to organic resin be 10-50 mol.%.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-273870

(43)公開日 平成11年(1999)10月8日

(51)Int.Cl.⁸
H 0 5 B 33/22
33/14

識別記号

F I
H 0 5 B 33/22 Z
33/14 A

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-95274

(22)出願日 平成10年(1998)3月24日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー

ディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 有機EL素子

(57)【要約】

【課題】 コントラスト比や視認性を向上させ、低コスト化を実現しうる有機EL素子を提供する。

【解決手段】 ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有し、前記ホール注入電極の周囲に形成されている層間絶縁層および／または素子分離構造体の基部を黒色とした有機EL素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有し、前記ホール注入電極の周囲に形成されている層間絶縁層および／または素子分離構造体の基部を黒色とした有機EL素子。

【請求項2】 前記層間絶縁層および／または素子分離構造体の基部は、酸化第1鉄、シリコンまたはアモルファス状態の炭素を有する請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記層間絶縁層および／または素子分離構造体の基部は、ポリイミドとカーボンとを有する請求項1の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、情報表示パネル、自動車用の計器パネル、動画・静止画を表示させるディスプレイ等、家電製品、自動車、二輪車等の電装品に使用され、有機化合物を用いて構成された有機EL素子の構造に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、有機EL素子が盛んに研究され、実用化されつつある。これは、錫ドーパ酸化インジウム(ITO)などの透明電極(ホール注入電極)上にトリフェニルジアミン(TPD)などのホール輸送材料を蒸着により薄膜とし、さらにアルミキノリノール錯体(Alq3)などの蛍光物質を発光層として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属電極(電子注入電極)を形成した基本構成を有する素子で、10V前後の電圧で数100から数10000cd/m²と合わせて高い輝度30 が得られることで、家電製品、自動車、二輪車電装品等のディスプレイとして注目されている。

【0003】このような有機EL素子を用いてディスプレイ等を構成する場合、画質の向上を図ることが一つの大きな課題となる。画質を左右する要素として、発光輝度、発光波長等、直接発光機能に関わるものの他にコントラストや見やすさといった間接的な内容のものがある。コントラストや見やすさを向上させる試みも種々なされており、防眩フィルターを設けたり、ブラックマトリクスと称する黒色フィルター層を設けるなどの工夫もなされている。しかしながら、これら防眩フィルターや40 ブラックマトリクス等を用いたディスプレイでもコントラストや見やすさを向上させるための要請は強く、素子のさらなる改善が望まれていた。

【0004】また、素子単体である程度のコントラスト比や見やすさを備えたものであれば、使用目的によっては防眩フィルターやブラックマトリクス等を用いることなくそのまま使用することができ、コストを削減することができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、コン50

トラスト比や視認性を向上させた有機EL素子を提供することである。また、低コスト化を実現しうる有機EL素子を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の構成により達成される。

(1) ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有し、前記ホール注入電極の周囲に形成されている層間絶縁層および／または素子分離構造体の基部を黒色とした有機EL素子。

(2) 前記層間絶縁層および／または素子分離構造体の基部は、酸化第1鉄、シリコンまたはアモルファス状態の炭素を有する上記(1)の有機EL素子。

(3) 前記層間絶縁層および／または素子分離構造体の基部は、ポリイミドとカーボンとを有する上記(1)の有機EL素子。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有し、前記ホール注入電極の周囲に形成されている層間絶縁層および／または素子分離構造体の基部を黒色としたものである。このように、層間絶縁層および／または素子分離構造体の基部を黒色とすることにより、外部から視認可能な非発光領域を黒色とすることとなり、コントラスト比が向上したり、見やすくなった30 りする。

【0008】また、好ましくは層間絶縁層および／または素子分離構造体の基部は、FeOまたはSiを有するか、あるいはポリイミドとアモルファス状態の炭素とを有することが好ましい。これらの材料を有することで黒色とすることができる。

【0009】有機EL素子はその基本構成として、例えば図1に示すように、基板1上にITO等のホール注入電極2と、その周囲に層間絶縁層3とを有する。さらに、この層間絶縁層3上であってホール注入電極2の周囲には、素子分離構造体7が設けられている。この素子分離構造体7で仕切られた領域のホール注入電極2上には、さらに有機層4と電子注入電極5とが積層され、これらにより、有機EL素子が形成されている。なお、素子分離構造体7は、基部7bとこの基部7b上に形成されたオーバーハング部7aとを有し、オーバーハング部7aによりホール注入電極2上に積層される有機層4や電子注入電極5を規制すると共に、全体で素子内の特定の領域を分割ないし分離するようになっている。

【0010】また、有機EL素子は上記で説明した構造物以外にも、例えばホール注入電極の保護電極や、電子注入電極の配線電極、補助電極等が必要により形成されるが、説明を簡単にするため、上記図示例ではこれらを省略している。有機層はホール注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等、発光に必要な機能を備えた1種以上の

有機層からなっている。

【0011】電子注入電極は、通常、金属である。このため、基板側からホール注入電極、層間絶縁層、有機層等を介して入射してくる外部光を反射し、コントラスト比や視認性を低下させる要因となる。そこで、層間絶縁層および／または素子分離構造体の基部を黒色とすることで、少なくとも発光に寄与しない領域の一部、つまり非発光部の一部を黒化させ、非発光部からの反射光を抑制し、コントラスト比や視認性を向上させる。また、非発光部が黒くなることで直接的に視認性を向上させたり、画質を向上させたりする効果もある。

【0012】層間絶縁層および／または素子分離構造体の基部を黒色とさせる手段としては、これらを黒色ないし比較的黒色に近い材質のもので形成したり、黒色ないし比較的黒色に近い材料を添加した材質で形成したりすればよい。これらの材質は完全な黒色である必要はなく、入射光あるいは反射光を減衰させるのに必要な程度の暗色であればよい。黒色とするのは層間絶縁層、素子分離構造体いずれか一方であってもよく、両方を黒色としてもよい。黒色としては、白色光に対し、波長400～700nmにおいて、好ましくは50%以下、より好ましくは40%以下の反射率であるものが好ましい。

【0013】このような材質として、酸化第1鉄(FeO)、シリコン(Si)、アモルファス状態の炭素またはポリイミド樹脂、アクリル樹脂等の有機樹脂、特にポリイミド樹脂にカーボン、つまりカーボンブラックを添加したもの等を好ましく挙げることができる。酸化第1鉄は、一般にFeOの化学量論組成で存在することは困難であり、通常、Fe_xOとしたとき、x=0.91～0.95程度である。これらの材質は、層間絶縁層、素子分離構造体の基部のいずれにも用いることができる。

【0014】有機樹脂に対するカーボンブラックの添加量は、好ましくは10～50 mol%、より好ましくは30～40 mol%である。また、カーボンブラックの1次粒径は、通常、1～500nm程度、特に10～100nm程度である。

【0015】酸化第1鉄(FeO)、シリコン(Si)、アモルファス状態の炭素により層間絶縁層および／または素子分離構造体の基部を形成する場合、スパッタ法を用いることが好ましい。これらの各層は、マスクやフォトリソグラフィ等により、所定のパターンに形成することができる。

【0016】層間絶縁層のみを黒色とし、素子分離構造体を通常のまま使用する場合、素子分離構造体を構成する材料としては、特に限定されるものではなく、ホール注入電極や層間絶縁層上に形成され、さらにその上に有機層、電子注入電極等が積層されることから、これらの構造膜と干渉しない材料であって、分離された各素子間とが電気的に接続されない材料であることが好ましい。

また、基部とオーバーハング部とは、同一材料であっても異なる材料を用いて形成してもよいが、それぞれ異なる材料を用いるとオーバーハング形状が得られ易く好ましい。

【0017】層間絶縁層は、黒色化しない場合には上記材質に限定されるものではなく、SiO₂等の酸化ケイ素、窒化ケイ素、FeO等の無機系材料をスパッタや真空蒸着で成膜したもの、SOG(スピン・オン・ガラス)で形成した酸化ケイ素層、フォトレジスト、ポリイミド、アクリル樹脂などの樹脂系材料の塗膜など、絶縁性を有するものであればいずれであってもよい。ただし、絶縁層の下側にはITO等のホール注入電極(いわゆる逆積層では電子注入電極)が存在するので、絶縁層形状にパターニングする際に電極へダメージを与えないようなパターニングが可能な材料を用いることが好ましい。このような好ましい層間絶縁層材として、例えばポリイミドが挙げられる。

【0018】層間絶縁層の膜厚は、50～750nm程度が好ましい。層間絶縁層の膜厚が薄すぎると本発明の効果が得難くなる。また、厚すぎると有機層、電子注入電極および補助電極等に段切れ(段部、特に層間絶縁層縁部から発光部の中央部分に向かう部分等での成膜時ないし成膜後に生じる膜の不連続部分)が生じる場合がある。層間絶縁層の形成領域は、通常、ホール注入電極の周囲に形成される。層間絶縁層は、発光領域の大きさや、発光パターンなどにより必要な成膜領域が決定され、特に規制されるものではないが、一般に、電極上で5～50μmの幅、基板上で5～50μmの幅に成膜される。

【0019】層間絶縁層をスパッタ法で成膜する場合、特に限定されるものではないが、RFスパッタやDCスパッタが好ましい。その投入電力としては、DCスパッタ装置では、好ましくは0.1～10W/cm²、特に0.5～7W/cm²の範囲である。また、成膜レートは5～100nm/min、特に10～50nm/minの範囲が好ましい。また、RFスパッタでは、RF帯域の高周波を供給しうる電源を有するものであれば特に限定されるものではないが、通常、周波数:13.56MHz、投入電力:100～500W程度である。

【0020】スパッタガスとしては特に限定するものではなく、Ar、He、Ne、Kr、Xe等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いればよい。スパッタガス圧力は、RFスパッタで好ましくは0.3～3.0Pa、より好ましくは0.5～1.0Pa程度である。また、DCスパッタで、0.1～2.0Pa程度である。

【0021】フォトレジスト、ポリイミド、アクリル樹脂などの樹脂系材料を用いる場合、通常の塗布、スピンコート、ディッピング等により設けることができる。

【0022】層間絶縁層を所定のパターンに形成するリソグラフィ工程は、通常、上記のような無機系材料が成

膜された基板や、有機高分子の溶液が塗布等された基板にレジスト塗布し、このレジスト膜に電子線、紫外線、X線等を照射して露光した後、適当なアルカリ液で現像を行う。次いで、層間絶縁層のエッチングを施し、その後レジストを除去する。レジスト膜の膜厚としては、通常1~2 μm 程度である。

【0023】すなわち、上記のレジスト膜を所定のパターンに露光する。露光に用いられるのは、電子線、紫外線、X線等が挙げられ、照射は通常の方法に従えばよい。また描画は用いる電子線、紫外線等に応じて、マスクを用いるなど、適宜所定の方法を選択すればよい。その後、プレバークを行い、アルカリ液を用いて現像する。

【0024】レジストがネガ形である場合、未露光部分のレジスト膜が溶解除去され、その部分の基板や下地が露出する。その後ポストバークを行う。

【0025】現像後、基板に残ったレジスト膜を保護膜として、基板をエッチングする。エッチングは、化学エッチング液を用いる湿式エッチングでもプラズマや加速イオンを用いるドライエッチングでもよい。湿式エッチングに用いる化学エッチング液は基板の材質に応じて適宜選択すればよく、 $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}=5:1:10$ 等の他、HF液、 $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ 混合液等が挙げられる。

【0026】また、ドライエッチングとして汎用されているプラズマエッチングに用いるプラズマガスは、被着体の材質に応じて適宜選択すればよく、 SF_6 、 CHBr_3 、 CF_4 等が挙げられる。

【0027】エッチングの具体的方法、条件等については、常法に従えばよい。そして、エッチング終了後、レジスト膜が除去される。

【0028】素子分離構造体の基部の形成に用いられる材料としては、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂等の有機樹脂膜、 SiO_2 、 SiN_x 、 $\alpha\text{-Si}$ 、SOG (Spin on Glass) 等の無機絶縁膜、Al等の容易に膜厚を厚くすることが可能で応力が小さい金属薄膜等が挙げられ、好ましくは、ポリイミド樹脂、 SiO_2 、SOG、Al等である。オーバーハング部の形成に用いられる材料としては、感光性を有するものが好ましく、例えばフォトレジスト、感光性ポリイミド、あるいは、 SiO_2 、 SiN_x 、 Al_2O_3 、 CrO_x 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 SiC 等の堅い絶縁膜や半導体膜、あるいはCr、Ta、Mo、Ni、W、Ti、TiN、ZnO、ITO等の導電性薄膜が使用可能であり、さらに絶縁膜や半導体膜、導電性薄膜の上に感光性の膜が積層されたもの等が挙げられ、好ましくは、フォトレジスト、 SiO_2 、Cr、Ti等である。

【0029】基部の大きさとしては、特に限定されるものではないが、通常幅1 μm 以上であれば十分に基部としての機能は果たすが、特に5 μm 以上が好ましく、高

さ(膜厚)は0.2 μm 以上、特に0.5~10 μm 程度が好ましい。また、オーバーハング部の大きさとしては、特に限定されるものではないが、通常基部の膜厚の1/2と同程度以上のオーバーハング長を有するような構造とすることが好ましい。高さ(膜厚)は0.1~10 μm 、特に0.2~5 μm 程度が好ましい。これらを合わせた高さは、1~20 μm 、特に0.7~10 μm 程度が好ましい。

【0030】素子分離構造体を形成するには、先ず、ホール注入電極、層間絶縁層等が形成された基板上に、上記基部の材料よりなる基部層を、好ましくは樹脂膜やSOG膜はスピンコート法やロールコート法で、絶縁膜や半導体膜はスパッタ法やCVD法で、金属膜は蒸着法等により形成し、さらに、上記同様に、基部層上に感光性を有するオーバーハング部層を形成する。このオーバーハング部層を露光、現像してパターンニングすると同時、またはその後に、前記基部層をエッチングし、かつこの基部層がオーバーハング部層より小さくなるようにオーバーエッチングさせてオーバーハング体とすればよい。基部の形成にスパッタ法を用いる場合、その条件等は上記層間絶縁層と同様である。また、基部やオーバーハング部を樹脂等で形成する際の形成方法は、上記層間絶縁層で説明したフォトレジストの手法等に準じればよい。

【0031】本発明の有機EL素子は、マトリクスタイプのディスプレイやセグメントタイプのディスプレイ等、種々の有機EL素子を用いたディスプレイに応用することができる。

【0032】次に、本発明の有機EL素子を構成する有機EL構造体について説明する。

【0033】ホール注入電極は、通常基板側から発光した光を取り出す構成であるため、透明ないし半透明な電極が好ましい。透明電極としては、ITO(錫ドーパ酸化インジウム)、IZO(亜鉛ドーパ酸化インジウム)、ZnO、 SnO_2 、 In_2O_3 等が挙げられるが、好ましくはITO(錫ドーパ酸化インジウム)、IZO(亜鉛ドーパ酸化インジウム)が好ましい。ITOは、通常 In_2O_3 とSnOとを化学量論組成で含有するが、O量は多少これから偏倚していてもよい。

【0034】ホール注入電極の厚さは、ホール注入を十分行える一定以上の厚さを有すれば良く、好ましくは50~500nm、さらには50~300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、製造時の膜強度やホール輸送能力、抵抗値の点で問題がある。

【0035】このホール注入電極層は蒸着法等によっても形成できるが、好ましくはスパッタ法により形成することが好ましい。

【0036】電子注入電極としては、低仕事関数の物質が好ましく、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Z

n、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えばAg・Mg (Ag: 1~20at%)、Al・Li (Li: 0.3~14at%)、In・Mg (Mg: 50~80at%)、Al・Ca (Ca: 5~20at%)等が好ましい。なお、電子注入電極は蒸着法やスパッタ法で形成することが可能である。

【0037】電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとするべく、0.1nm以上、好ましくは1nm以上とするべく、また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1~500nm程度とすればよい。電子注入電極の上には、さらに保護電極を設けてもよい。

【0038】保護電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとするべく、好ましくは50nm以上、さらには100nm以上、特に100~1000nmの範囲が好ましい。保護電極層が薄すぎると、その効果が得られず、また、保護電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、保護電極層が厚すぎると、保護電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしま

う。

【0039】電子注入電極と保護電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常100~1000nm程度とすればよい。

【0040】電極成膜後に、前記保護電極に加えて、SiO_x等の無機材料、テフロン、塩素を含むフッ化炭素重合体等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは50~1200nm程度とする。保護膜は、前記の反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法、PECVD法等により形成すればよい。

【0041】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために、素子上に封止層を形成することが好ましい。封止層は、湿気の侵入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N₂等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0042】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、アルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。また、その製板方法として

は、ロールアウト法、ダウンロード法、フュージョン法、フロート法等が好ましい。ガラス材の表面処理法としては、研磨加工処理、SiO₂バリヤーコート処理等が好ましい。これらの中でも、フロート法で製板されたソーダ石灰ガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0043】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。その大きさとしては、円換算の直径が1~20μm、より好ましくは1~10μm、特に2~8μmが好ましい。このような直径のものは、粒長100μm以下程度であることが好ましく、その下限は特に規制されるものではないが、通常1μm程度である。

【0044】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合は好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に2~8μmの範囲が好ましい。

【0045】スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは0.01~30wt%、より好ましくは0.1~5wt%である。

【0046】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0047】基板材料としては特に限定するものではなく、積層する有機EL構造体の電極の材質等により適宜決めることができ、例えば、Al等の金属材料や、ガラス、石英や樹脂等の透明ないし半透明材料、あるいは不透明であってもよく、この場合はガラス等のほか、アルミナ等のセラミックス、ステンレス等の金属シートに表面酸化などの絶縁処理を施したもの、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂などを用いることができる。

【0048】次に、有機EL素子に設けられる有機物層について述べる。発光層は、ホール(正孔)および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

【0049】ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、電子注入輸送層は、陰電極からの電子の注入を容易にす

る機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0050】発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5〜500nm程度、特に10〜300nmとすることが好ましい。

【0051】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または1/10〜10倍程度とすればよい。ホールまたは電子の各々の注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0052】有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特願平6-110569号のフェニルアントラセン誘導体、特願平6-114456号のテトラアリールエテン誘導体等を用いることができる。

【0053】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーパントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01〜10wt%、さらには0.1〜5wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0054】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げることができる。

【0055】具体的には、まず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ベンゾ{f}-8-キノリノラト)亜

鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]等がある。

【0056】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラ

11

ト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0057】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)等であってもよい。

【0058】このほかのホスト物質としては、特願平6-110569号に記載のフェニルアントラセン誘導体や特願平6-114456号に記載のテトラアリアルエテン誘導体なども好ましい。

【0059】発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0060】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%とすることが好ましい。

【0061】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントを

12

このような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0062】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送層用の化合物および電子注入輸送層用の化合物の中から選択すればよい。なかでも、ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0063】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリアルエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0064】ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0065】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0066】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0067】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0068】また、ホール注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100

172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジジン化合物（テトラアリールジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0069】ホール注入輸送層をホール注入層とホール輸送層とに分けて設け層する場合、ホール注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、ホール注入電極（ITO等）側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の順に積層することが好ましい。また、陽電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、ホール注入輸送層を2層以上設けるときの同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークが発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1~10nm程度の薄い膜も均一かつピンホールフリーとすることができ、ホール注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。ホール注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着することにより形成することができる。

【0070】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。

【0071】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて積層する場合、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については、電子注入輸送層を2層以上設けるときの同様である。

【0072】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0073】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0074】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

10 【0075】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0076】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

20 【0077】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0078】バインダーは、基本的には蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィー・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、ITO、IZOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

30 【0079】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0080】ホール注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

40 【0081】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻⁴Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

50 【0082】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場

合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0083】有機EL素子は、直流駆動やパルス駆動され、印加電圧は、通常、2〜20V程度である。

【0084】

【実施例】次に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

＜実施例1＞ガラス基板をDCスパッタ装置内に配置し、錫ドープ酸化インジウム焼結体(SnO:10wt%)をターゲットとして、ITO電極を100nm成膜した。このときの成膜条件は、投入電力100W、スパッタ時の圧力0.5Pa、スパッタガスはAr+1%O₂であった。

【0085】ITOからなるホール注入電極が成膜された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。次いで、表面をUV/O₃洗浄した後、層間絶縁膜を基板全面に形成した。層間絶縁層にはポリイミドにカーボンブラックを添加したものを用いた。ポリイミドは非感光性の材料を選び、5%程度の濃度にNMP(N-methyl pyrrolidone)で希釈し、これにカーボンブラック(一次粒径:50nm)を30mol%添加し、よく攪拌・混合したものをスピンコート法で塗布し、150℃で30分間、さらに300℃で1時間ベークした。このときの膜厚は200nmとした。

【0086】次いで、フォトリソグラフィによって、実際の発光部となるホール注入電極を露出させるための開口を有するパターンを作り、酸素プラズマにより層間絶縁膜をエッチングした後、レジストを剥離した。

【0087】次いで、素子分離構造体の基部を形成するため、ITO透明電極と層間絶縁層が成膜された基板上に、ポリイミドを2μmの厚さに塗布し、続けてオーバーハング部となるボジレジスト層を3μmの厚さに塗布し、露光し、現像して素子分離構造体を得た。

【0088】次いで、有機層と、電子注入電極と、配線電極とを連続して形成した。なお、保護電極(配線電極)の形成が終了するまで真空を破らなかつた。

【0089】次いで、表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。4,4',4"-トリス(4-N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下、m-MTDATA)を蒸着速度0.2nm/sec.で40nmの厚さに蒸着し、ホール注入層とし、次いで減圧状態を保ったまま、N,N'-ジフェニル-N,N'-m-トリル-4,4'-ジアニノー1,1'-ビフェニル(以下、TPD)を蒸着速度0.2nm/sec.で35nmの厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。さらに、減圧を保ったまま、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Alq3)を蒸着速度0.

2nm/sec.で50nmの厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。

【0090】次いで減圧を保ったまま、このEL素子構造体基板を真空蒸着装置からスパッタ装置に移し、スパッタ圧力1.0PaにてAlLi電子注入電極(Li濃度:6at%)を50nmの厚さに成膜した。その際スパッタガスにはArを用い、投入電力は100W、ターゲットの大きさは4インチ径、基板とターゲットの距離は90mmとした。さらに、減圧を保ったまま、このEL素子基板を他のスパッタ装置に移し、Alターゲットを用いたDCスパッタ法により、スパッタ圧力0.3PaにてAl保護電極を200nmの厚さに成膜した。この時スパッタガスにはArを用い、投入電力は500W、ターゲットの大きさは4インチ径、基板とターゲットの距離は90mmとした。

【0091】最後にガラス封止板を貼り合わせ、有機ELディスプレイとした。

【0092】また、比較サンプルとして層間絶縁層を黒化しないサンプルを作製した。

【0093】得られた各有機ELディスプレイを、大気中で直流電圧を印加し、10mA/cm²の定電流密度で連続駆動させた。画面全体で観察したときの、非発光時と発光時のコントラスト比が、比較例で1:100であったのに対し、本発明サンプルは1:500と向上していた。

【0094】また、スパッタ法によりFeO、Si、α-Cにより層間絶縁層を形成し、黒化した場合にも同等の結果を得ることができた。

【0095】＜実施例2＞実施例1において、カーボンブラックを添加することなく層間絶縁層を形成した。素子分離構造体の基部を形成するため、ITO透明電極と層間絶縁層が成膜された基板上に、ポリイミドを2μmの厚さに塗布した。ポリイミドは非感光性の材料を選び、5%程度の濃度にNMP(N-methyl pyrrolidone)で希釈し、これにカーボンブラック(一次粒径:100nm)を30mol%添加し、よく攪拌・混合したものをスピンコート法で塗布し、150℃で30分間、さらに300℃で1時間ベークした。続けてオーバーハング部となるボジレジスト層を3μmの厚さに塗布し、露光し、現像して素子分離構造体を得た。その他は実施例1と同様にして有機ELディスプレイを作製した。

【0096】また、比較サンプルとして素子分離構造体の基部を黒化しないサンプルを作製した。

【0097】得られた各有機ELディスプレイを、大気中で直流電圧を印加し、10mA/cm²の定電流密度で連続駆動させた。画面全体で観察したときの、非発光時と発光時のコントラスト比が、比較例で1:100であったのに対し、本発明サンプルは1:400と向上していた。

【0098】＜実施例3＞実施例2において、素子分離

17

構造体の基部を形成するため、ITO透明電極と層間絶縁層が成膜された基板上に、基部となるFeO膜を2 μ mの厚さに成膜した。スパッタ条件として、RFスパッタ法を用い、ターゲットはFeOとし、ターゲット-基板間の距離:80mm、投入電力:500W、成膜時の圧力0.3Paで、スパッタガスにはアルゴンを50SCCMの流量で用いた。

【0099】次いで、オーバーハング部となるポジレジスト層を3 μ mの厚さに塗布し、露光し、現像し、さらにエッチングして素子分離構造体を得た。その他は実施例1と同様にして有機ELディスプレイを作製した。

【0100】得られた各有機ELディスプレイを、実施例2と同様にして評価したところほぼ同等の評価が得られた。また、基部の材質をFeOからSi(ターゲット:Si、成膜後のSi層はアモルファス状態であった。)に変えた場合にも同様の評価が得られた。

【0101】<実施例4>実施例2において、素子分離構造体の基部を形成するため、ITO透明電極と層間絶縁層が成膜された基板上に、基部となる α -C膜を2 μ mの厚さに成膜、パターニングした。スパッタ条件として、DCスパッタ法を用い、ターゲットはグラファイトとし、ターゲット-基板間の距離:80mm、投入電力:500W、成膜時の圧力0.3Paで、スパッタガスにはアルゴンをを用い、成膜レート10nm/minで行った。

18

【0102】次いで、オーバーハング部となるポジレジスト層を3 μ mの厚さに塗布し、露光し、現像し、さらにエッチングして素子分離構造体を得た。その他は実施例1と同様にして有機ELディスプレイを作製した。

【0103】得られた各有機ELディスプレイを、実施例2と同様にして評価したところほぼ同等の評価が得られた。

【0104】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、コントラスト比や視認性を向上させた有機EL素子を提供することである。また、低コスト化を実現しうる有機EL素子を提供することである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の一構成例を、概念的に示した断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ホール注入電極
- 3 層間絶縁層
- 4 有機層
- 5 電子注入電極
- 7 素子分離構造体
- 7a オーバーハング部
- 7b 基部

【図1】

